Ueber

orthosubstituierte Alkylaniline

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Arthur Mühlstein
Prag, Böhmen.

ZÜRICH.
Buchdruckerei Emil Cotti's Wwe.
1899.

Ueber

orthosubstituierte Alkylaniline

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Arthur Mühlstein
Prag, Böhmen.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

ZÜRICH.
Buchdruckerei Emil Cotti's Wwe.
1899.

Meinen Eltern

mit herzlichem Danke gewidmet.

Diese Arbeit wurde im Sommersemester 1898 und im Wintersemester 1898/99 im chem. Laboratorium des k. k. techn. Gewerbemuseums zu Wien ausgeführt. Gleichzeitig erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. **Paul Friedländer** für seine liebenswürdige Anregung und wertvolle Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Wiederholt wurde in den letzten Jahren auf den Einfluss hingewiesen, den eine orthosubstituierende Gruppe in aromatischen Verbindungen auf die Reactionsfähigkeit einer bereits vorhandenen ausübt.

In erster Reihe genau untersucht sind in dieser Beziehung die orthosubstituierten Benzoësäuren. Der Eintritt einer zweiten orthosubstituierten Gruppe erschwert bei denselben die Esterificierbarkeit der Carboxylgruppe, ja in manchen Fällen verhindert er sie vollständig. Nachdem V. Meyer[1]) dieses Verhalten an so zahlreichen Beispielen constatiert hat, wird heute diese Eigenschaft als etwas Gesetzmässiges betrachtet und damit rechnend direct zur Bestimmung der Constitutionsstellung unbekannter Säuren verwertet.

Bei der Untersuchung einer Anzahl analog di-orthosubstituierter Säuren ergab sich die Thatsache, dass die Natur der substituierenden Gruppe erst in zweiter Linie in die Wagschale fällt, so dass in allen diesen Fällen die Ursachen der geringen Reactionsfähigkeit nicht auf die chemischen Verhältnisse zurückzuführen sind, sondern zweifellos räumliche Verhältnisse die geringe Reactionsfähigkeit bedingen.

Es sind hierher vor allem die oo-disubstituierten Säurenitrile[2]), -amide-[3]), -chloride[3]) und -ester zu zählen, die sich gegen verseifende Agentien höchst beständig verhalten, sowie die oo-disubstituierten Ketone[4]) mit ihrer Unfähigkeit, Oxyme zu liefern.

---

[1]) B. XXVII. 510. 1580. 3146. XXVIII. 182. 3117. XXIX. 830.
[2]) Küster und Stallberg. Ann. 278. 207.
[3]) Sudborough. Journ. chem. Soc. 1895. 587.
[4]) B. XXIX. 830.

Dass neben den räumlichen Verhältnissen auch die Art der substituierenden Gruppen eine gewisse Rolle spielt, haben J. v. Loon und V. Meyer[1]) nachgewiesen, indem dieselben zeigen konnten, dass das abnorme Verhalten solcher Körper um so prägnanter hervortritt, je grösser die substituierende Gruppe ist.

In wie fern und wie stark die Reactionsfähigkeit anderer Gruppen durch Orthosubstitution beeinträchtigt wird, darüber lagen bis in die letzte Zeit nur vereinzelte Beobachtungen vor. Erst eine in neuester Zeit veröffentlichte Arbeit von P. Friedländer[2]) über ortho-substituierte Alkylaniline bringt das Ergebnis, dass orthosubstituierte Alkylaniline bestimmte Eigentümlichkeiten gegenüber den analogen Meta- und Para-derivaten aufweisen.

Während das Dimethylanilin mit salpetriger Säure glatt Paranitrosodimethylanilin gibt, sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen vereinigt und sich mit Aldehyden zu Tetramethyldiamidodiphenylmethanderivaten condensieren lässt, ist das von P. Friedländer und Brand[3]) beschriebene vicinale Metaxylidin ($CH_3 : NH_2 : CH_3$ 1 : 2 : 3) in seinen Alkylverbindungen in keiner Weise mehr im Stande, mit Diazoverbindunger Azofarbstoffe zu liefern oder sich mit Aldehyden zu condensieren. Ebensowenig gelang es bisher, das Dialkyl-o-toluidin[4]) mit salpetriger Säure in ein p-Nitrosoderivat überzuführen, oder mit Aldehyden zu condensieren und auch mit p-Nitrodiazobenzol, wohl der reactionsfähigsten Diazoverbindung, vereinigt es sich nur schwierig und unter gewissen Bedingungen.

In der vorerwähnten Publikation zeigten P. Friedländer und Dinesman[5]), dass das o-Chlor-, o-Aethoxy-, o-Cyan- und o-Nitranilin jenes abweichende Verhalten aufwiesen. Ebendieselben Verhältnisse konnten P. Friedländer und

[1]) B. XXIX. 830.
[2]) Monatshefte d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XVII. Abt. II. b.
[3]) l. c..
[4]) B. XXV. 1614.
[5]) l. c.

Brand[1]) am vicinalen Metaxylidin in verstärktem Masse nachweisen.

Diese Abweichungen beschränken sich aber nicht nur auf das chemische Verhalten der Körper, sondern machen sich auch bei der Feststellung der physikalischen Constanten deutlich bemerkbar. Während nämlich der Siedepunkt des Anilins und seiner Meta- und Para-derivate beim Uebergang in die Mono- und Di-alkylverbindungen regelmässig entsprechend der Vermehrung des Moleculargewichtes eine Steigerung erfährt, zeigen die sich chemisch abnormal verhaltenden orthodisubstituierten Dialkylaniline einen niedrigeren Siedepunkt als die normal reagierenden Monoalkylaniline, ja oft einen noch tieferen Siedepunkt, als die nicht alkylierten Basen, wie dies aus folgender Tabelle leicht ersichtlich ist.

	Unalkyliert.	Monomethyl.	Dimethyl.	Monoaethyl.	Diaethyl.
Anilin	183	192	192	203	213
p-Toluidin	198	206	208	217	219
m-Toluidin	202	206	207	222	231
o-Toluidin	198	207	183	214	206
o-Phenetidin	229	219	211	238	232
o-Chloranilin	207	214	206	—	—
o-Xylidin	223	223	199-200	—	—
v. m-Xylidin	215-216	206—207	195—196	217—218	220—221

Die hier angegebenen Beispiele habe ich im folgenden durch eine Anzahl von neuen wesentlich vermehrt. Zur Ausfüllung einer Lücke in der Reihe der alkylierten Xylidine schien es mir wünschenswert, auch die Mono- und Di-alkylparaxylidine, die bisher nur ungenügend beschrieben sind, in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Ein eingehendes Studium verwandte ich dann namentlich auf die Alkylderivate der Anthranilsäure, über deren Dimethylproduct bereits von Lauth[2]) eine Angabe vorliegt,

[1]) l. c.

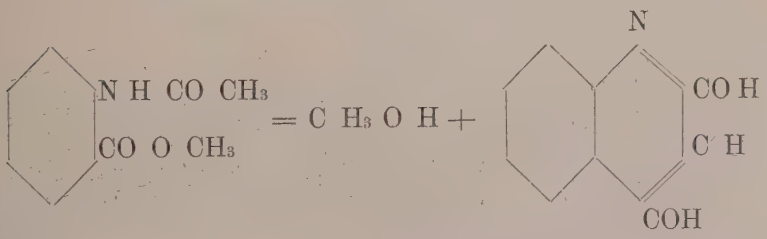
[2]) Bull, de la soc. chim. (3). IX. 970.

deren Inhalt wesentlich der folgende ist: Man erhitzt am Wasserbad ein Molekül mit Aetznatron neutralisierter Anthranilsäure mit zwei Molekülen Jodmethyl bei Gegenwart von Alkohol (10 gr. Anthranilsäure, 7cc einer Natronlauge von 36° Bé, 24 gr. Jodmethyl, 30 gr. Aethylalkohol). Man hört mit der Einwirkung nach ¾ Stunden auf, lässt die saure Flüssigkeit in der Schale erkalten und drei Stunden an der Luft stehen. Das Rohprodukt besitzt einen aromatischen Geruch, der einem Ester zuzuschreiben ist, der noch nicht isoliert wurde. Die sich abscheidenden Kristalle werden abgesaugt und dann in kochendem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten erhält man schöne Kristalle, die durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt werden. Ganz rein erhält man sie durch vorsichtige Sublimation. Man erhält nach diesen Angaben aus Benzol einen Körper in einer Ausbeute von 40%, der nach der angegebenen Verbrennung und der Ausschliessung der Möglichkeit einer Bildung des isomeren Monomethylanthranilsäuremethylesters Dimethylanthranilsäure sein muss. Dieser Körper ist eine feste, farblose Substanz, die sich aus ihren Lösungen in langen, prismatischen Nadeln ausscheidet und einen Schmelzpunkt von 175° zeigt. Bei dieser Temperatur sublimiert der Körper. Dabei, sowie durch Umkristallisieren aus Wasser oder Benzol steigt der Schmelzpunkt auf 179°, eine Differenz, die einer Spur einer andern Substanz zuzuschreiben ist . . Er sublimiert leicht in prächtigen Nadeln. Bei 100° entwickeln sich bereits Dämpfe. Die Sublimation ist von einer teilweisen Zersetzung begleitet, es entsteht Dimethylanilin und ein violett gefärbter Körper . . . . . Er bildet mit salpetriger Säure kein Nitrosoderivat, gibt mit Diazoverbindungen Farbstoffe, die von Rotorange bis Braun variieren.

Das Resultat dieser Beobachtung ist nach allen bisherigen Erfahrungen überraschend, insofern eine Dimethylanthranilsäure weder mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe liefern sollte, noch sich mit Aldehyden zu Triphenylmethanfarbstoffen condensieren sollte, wie dies Lauth im weiteren Verlaufe seiner Arbeit angibt.

Bei der Wiederholung der Lauth'schen Versuche kam ich indessen zu wesentlich anderen Resultaten. Es gelang mir in keiner Weise, eine Dimethylanthranilsäure darzustellen, und, wie sich aus dem nachstehenden experimentellen Teil ergibt, muss die Dimethylanthranilsäure von Lauth als Monomethylanthranilsäure betrachtet werden.

Im Laufe dieser Untersuchung ergab sich, dass eine Reaction, die ich zum Zwecke der Darstellung der reinen Monomethylanthranilsäure ausführte und die bisher immer die erwarteten Resultate geliefert hat, hier wesentlich anders verläuft. Lässt man nämlich auf Acetylanthranilsäureester metallisches Natrium einwirken, so bildet sich nicht, wie es bei den Acetylverbindungen der Anilinreihe der Fall ist, eine normale Natriumverbindung, in welcher ein Atom Natrium an Stelle des Wasserstoffatoms der Amidogruppe sich befindet, aus welcher dann durch Einwirkung von Jodmethyl die Monomethylacetylverbindungen entstehen könnte, sondern es tritt eine auffallende Condensation ein, indem sich unter Abspaltung von Alkohol zwischen der Carbonylgruppe und dem Acetyl ein Chinolinderivat bildet. Die Reaction verläuft nach folgendem Schema:



Das entstehende Product ist demnach als 1. 3.-Dioxychinolin aufzufassen, wie sich aus der Identificierung mit dem bereits auf anderem Wege dargestellten Körper und aus der Analyse unzweifelhaft ergab.

Das Ausgangsmaterial für diese Untersuchung wurde mir in liebenswürdigster Weise von der Direction der Badischen Anilin-, und Sodafabrik zur Verfügung gestellt, wofür zu danken ich an dieser Stelle Gelegenheit nehme.

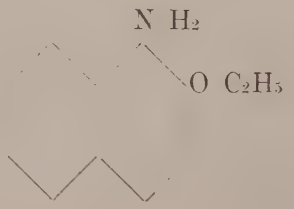
Es schien mir ferner von Interesse, die Untersuchung auch auf die Alkylproducte der Naphtalinreihe auszudehnen, insofern als α-Naphtylaminderivate gewissermassen als orthosubstituierte Aniline aufgefasst werden können.

Die Alkylderivate des α-Naphtylamins sind bereits von P. Friedländer und Welmans[1]) dargestellt worden und es ergab sich, dass auch hier Siedepunktanomalien bei den Dialkylderivaten auftreten, wie dies aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist.

	unalkyliert	Monomethyl	Dimethyl	Monoaethyl
α-Naphtylamin	300	293	274	303

Jedoch verhalten sich diese Verbindungen bei der Condensation mit Aldehyden, ferner gegen Diazoverbindungen und salpetrige Säure normal, d. h. reactionsfähig.

Dasselbe ist nicht der Fall bei den Derivaten des sog. α-Naphtylaminäthers.

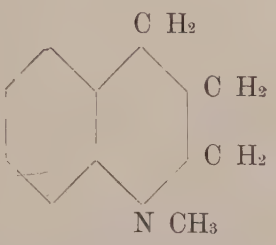


Diese Verbindung, die ich durch Nitrieren von α-Naphtolaethylaether und Reduction darstellte, ist gewissermassen ein diorthosubstituiertes Anilin, und nach den Erfahrungen, die P. Friedländer und Brand an dem einzigen bisher untersuchten diorthosubstituierten Anilin, dem v.m.-Xylidin gemacht hatten, war zu erwarten, dass die Anomalien bei den Alkylderivaten hier ebenfalls stärker auftreten würden. Dies ist in der That der Fall, wie sich aus den weiter unten angegebenen Beobachtungen ergibt.

Als orthosubstituiertes Anilin kann weiters auch das Methyltetrahydrochinolin aufgefasst werden. Ueber diese

[1]) B. XXI. 3124.

Verbindung liegen bereits von W. König und F. Feer[1]) Beobachtungen vor, nach welchen das Methyltetrahydrochinolin



mit Benzo-trichlorid einen grünblauen Farbstoff liefert, welcher offenbar der Malachitgrünreihe angehört und sich mit salpetriger Säure zu einer p-Nitrosoverbindung vereinigt.

Dagegen fand ich, dass die Combinationsfähigkeit des Methyltetrahydrochinolins im Vergleich zu der der unmethylierten Base stark vermindert ist, indem das Methyltetrahydrochinolin nur schwach combiniert.

Es zeigt dieses Verhalten, was ja schon aus früheren Beispielen hervorging, dass der Eintritt einer orthosubstituierenden Gruppe zum Dialkylrest in die Orthostellung die Reactionsfähigkeit der Verbindung durchaus nicht in allen Fällen vollständig aufhebt, so dass zwischen diesen Verbindungen und den nicht orthosubstituierten kein qualitativer, sondern ein quantitativer Unterschied stattfindet. Dasselbe ist ja bekanntlich auch nach den Beobachtungen von V. Meyer bei den verschiedenen orthosubstituierten Carbonsäuren der Fall.

An diesen Körper schliesst sich als letzter das von Lipp[2]) beschriebene n-Methylindol, dessen Dihydroverbindung, wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, gleichfalls mit Diazoverbindungen nicht combiniert, sich demnach in seinem chemischen Verhalten als diorthosubstituiertes Dialkylanilin erweist.

---

[1]) B. XVIII. 2388.
[2]) B. XIX. 1566.

Nach den hier angeführten Beispielen darf also wohl mit Recht von einer Gesetzmässigkeit der Erniedrigung des Siedepunktes bei diorthosubstituierten Dialkylanilinen gegenüber den sich chemisch normal verhaltenden Monoalkylanilinen gesprochen werden, und die Thatsache, dass diorthosubstituierte Dialkylaniline mit Diazoverbindungen gar nicht oder nur schwach combinieren, als feststehend angesehen werden, da kein einziges der untersuchten Beispiele ein von dieser Annahme abweichendes Verhalten zeigte. Ich will hierbei nochmals hervorheben, dass die erwähnten Orthoverbindungen keinen absoluten, sondern nur einen graduellen Unterschied gegenüber den entsprechenden m- und p-Verbindungen aufweisen.

Experimenteller Teil.

Ueber Derivate des p-Xylidins.

Während über die Alkylverbindungen der verschiedenen Xylidine[1]) nähere Angaben vorliegen, ist über die Alkylverbindungen des p-Xylidins nur eine Arbeit von Pflug[2]) veröffentlicht, die die Darstellung und Beschreibung des Monomethyl-p-xylidins enthält. Ich habe nun nach den weiter unten anzugebenden Methoden die Alkylverbindungen des p-Xylidins dargestellt und näher untersucht und bin dabei, wie ich bereits in der Einleitung erwähnte, auf dieselben Gesetzmässigkeiten gekommen, wie sie P. Friedländer und Brand für das v.m-Xylidin nachgewiesen haben. Die Siedepunkte der alkylierten p-Xylidine sind trotz der Erhöhung des Moleculargewichtes bei den Dialkylverbindungen niedriger als bei den Monoalkylderivaten, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

	unalkyliert	Monomethyl	Dimethyl	Monoaethyl	Diaethyl
p-Xylidin	210-211	216-218	201-202	223-224	217-219

Auch gegen Aldehyde und Diazoverbindungen zeigen die Alkylderivate des p-Xylidins ein den entsprechenden Derivaten des v.m-Xylidins vollständig analoges Verhalten.

Das Paraxylidin wurde mir in reinem Zustande in der liebenswürdigsten Weise von der Fabrik chemischer Produkte in Thann und Mühlhausen zur Verfügung gestellt, wofür ich mir an dieser Stelle der genannten Fabrik meinen besten Dank auszusprechen erlaube.

[1]) B. XVI. 32. Ann. 263. 321.

[2]) Ann. 255. 171.

Monomethyl-p-xylidin.

Das Monomethyl-p-xylidin wurde nach zwei Methoden dargestellt, indem einerseits die Acetverbindung des Paraxylidins methyliert und die so entstandene Monomethylacetverbindung verseift wurde, anderseits das Paraxylidin direct mit Jodmethyl behandelt wurde. Ich will hier die ausgeführten Operationen genau beschreiben, obwohl das Monomethyl-p-xylidin bereits von Pflug[1]) dargestellt wurde, um bei späteren Darstellungen ähnlicher Körper mich auf das hier Gesagte beziehen zu können.

Nach der von Hepp[2]) für die Methylierung von Acetanilid zuerst angegebenen Methode wurden 10 gr. reines Acet-p-xylidin[3]), das durch Erhitzen von p-Xylidin mit Eisessig in weissen Kristallen vom Schmelzpunkt 138—139° erhalten wird, in der sechsfachen Menge heissem, wasserfreiem Xylol gelöst, 1,7 gr. metallisches Natrium hinzugegeben und gekocht. Hierbei tritt keine Trübung ein, die von Ausscheidung der intermediär entstehenden normalen Natriumverbindung herrühren könnte. Das Kochen wurde zwei Stunden fortgesetzt, nach welcher Zeit durch das Natrium keine Gasentwicklung mehr hervorgebracht wurde. Man fügt hierauf 14. gr. Jodmethyl (die Theorie erfordert 10,7 gr.) hinzu und erwärmt kurze Zeit am Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich Jodnatrium ab, das abfiltriert und mit heissem Xylol nachgewaschen wurde. Aus dem Filtrat kristallisiert, nachdem man den grössten Teil des Xylols abdestilliert hat, das

Monomethyl-acet-p-xylidin in schönen Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin einen Schmelzpunkt von 151° zeigen. Der Körper ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, ziemlich leicht löslich in warmem Wasser.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab die der Formel:

---

[1]) l. c.
[2]) B. X. 327.
[3]) B. XXVI. 29. B. XI. 1538.

$(CH_3)\ {}_2C_6NCH_3CO\ CH_3$ entsprechenden Werte:

0,3233 gr. Substanz gaben 0,8855 gr. CO_2 und 0,2505 gr. H_2O.

In 100 Teilen berechnet gefunden

C	74,58	74,69
H	8,41	8,61.

Die Ausbeute an Monomethylacet-p-xylidin betrug ca. 80% der theoretischen.

Durch mehrstündiges Erhitzen der Acetverbindung mit conc. Salzsäure erhält man, wie schon Pflug[1]) angibt, das Monomethyl-p-xylidin in Form seines salzsauren Salzes. Aus diesem wird die Base durch Natronlauge frei gemacht und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt.

Die directe Monomethylierung habe ich aus dem Grunde erst in zweiter Linie herangezogen, weil dabei die Bildung von Dimethyl-p-xylidin nicht zu vermeiden ist, wodurch eine Trennung der secundären und tertiären Base notwendig wird. Da jedoch andererseits bei der Darstellung von Dimethyl-p-xylidin auch stets etwas Monomethylproduct entsteht, können die beiden Reactionsproducte gemeinschaftlich aufgearbeitet werden.

Die Monomethylierung des p-Xylidins erfolgt sehr leicht, schon beim Stehenlassen mit Jodmethyl in der Kälte. 10 gr. Paraxylidin wurden mit 15 gr. Jodmethyl (theoretisch 11—8 gr.) eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Der Kolbeninhalt erstarrt infolge der Ausscheidung der Mono- und Dimethylverbindungen in Form ihrer jodwasserstoffsauren Salze. Dass sich neben Monomethyl-p-xylidin auch Dimethyl-p-xylidin gebildet hat, wird in der Folge bewiesen und ist dies auf das Vorhandensein eines Ueberschusses an Jodmethyl zurückzuführen. Andererseits tritt bei Anwendung der zur Bildung von Monomethyl-p-xylidin notwendigen Menge Jodmethyl die Monomethylierung nicht vollständig ein, so dass ein grösserer Teil des angewandten p-Xylidins unmethyliert bleibt. Das Gemisch der Salze

[1]) l. c.

wird in heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge zersetzt, wobei sich ein dunkelrotes Oel abscheidet, das Gemenge der beiden Methylverbindungen. Man schüttelt mit Aether aus, trennt die aetherische Schicht im Scheidetrichter von der wässrigen und dampft den Aether ab. Der Rückstand wird solange tropfenweise mit conc. Salzsäure versetzt, bis sich das ganze Oel auf Zusatz von etwas Wasser klar gelöst hat. Nun fügt man unter Wasserkühlung solange Nitritlösung hinzu, bis eine Probe durch Bläuung von Jodkalistärkepapier freie salpetrige Säure anzeigt. Hiedurch wird das Monomethyl-p-xylidin in das Nitrosamin übergeführt. Schüttelt man diese Lösung, nachdem man das Nitrit einige Zeit hat einwirken lassen, mit Aether aus, so geht das Nitrosamin leicht in denselben über, während die Dimethylverbindung in der salzsauren Flüssigkeit zurückbleibt, was durch Alkalischmachen mit Natronlauge und nachherige Destillation mit Wasserdampf leicht zu beweisen ist. Nach dem Abdampfen des Aethers wird das zurückbleibende Nitrosamin, das ein dunkel gefärbtes Oel darstellt, mit Zinn und Salzsäure bei Gegenwart von Zinnchlorür in der Wärme reduziert. Beim Erkalten scheidet sich das Zinnchloriddoppelsalz in weissen Kriställchen ab, die in heissem Wasser leicht, in kaltem nur schwer löslich sind. Das Doppelsalz wird mit Natronlauge zersetzt und das *Monomethyl-p-xylidin* aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Ausäthern und Abdampfen des Aethers hinterbleibt ein farbloses Oel, das sich an der Luft hellgrün färbt. Die Ausbeute an Monomethylverbindung beträgt hier ca. 60% der Theorie. Das in der salzsauren Flüssigkeit nach dem Ausäthern des Nitrosamins zurückbleibende Dimethyl-p-xylidin wurde mit dem entsprechenden Teile, der bei der Darstellung der Dimethylverbindung erhalten wurde, vereinigt und gemeinschaftlich mit demselben verarbeitet.

Das Monomethyl-p-xylidin ist ein farbloses Oel, leicht flüchtig mit Wasserdampf, besitzt aromatischen Geruch und siedet constant bei 216—218°, während das p-Xylidin unter

gleichen Bedingungen bei 210—211° übergeht. Es ist etwas leichter als Wasser, leicht löslich in Ligroin und Aether. Das Monomethyl-p-xylidin zeigt wie die unalkylierte Base noch die Eigenschaft, mit Diazoverbindungen zu combinieren und bildet z. B. in essigsaurer Lösung mit Diazosulfanilsäure einen roten Azofarbstoff.

Die Analyse gab Zahlen, die mit den aus der Formel $(CH_3)_2\ C_6H_3N\ HCH_3$ gerechneten in völliger Uebereinstimmung stehen.

0,1362 gr. Substanz gaben 0,4004 gr. CO_2 und 0,1198 gr. H_2O.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

C	80,00	80,18
H	9,63	9,78

Das Platinsalz erhält man in schönen, gelben Kristallen, wenn man die salzsaure Lösung von Monomethyl-p-xylidin mit Platinchlorid zusammenbringt. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man ein analysenreines Product.

Die Analyse gab Zahlen, die zur Formel $[(CH_3)_2C_6H_3\ NHCH_3 + HCl]_2 + PtCl_4$ vollständig stimmen.

0,1648 gr. Substanz gaben 0,0472 gr. Pt.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

Pt	28,88	28,64.

Dimethyl-p-xylidin.

Da die Ausbeuten an Dimethylverbindung bei der Methylierung von p-Xylidin am Wasserbad auch bei einem grossen Ueberschuss an Jodmethyl nur sehr gering sind, empfiehlt sich die Darstellung der Dialkyl-p-xylidine durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf Temperaturen über 120°.

10 gr. p-Xylidin wurden mit 8 gr. Aetznatron, das in wenig Wasser gelöst war und 30 gr. Jodmethyl (theoretisch 23,1 gr.) im geschlossenen Rohr vier Stunden auf 120—130° erhitzt. Nach dieser Zeit besteht der Inhalt des Rohres aus einer wässerigen Schicht, über der sich ein Oel und ein fester Körper befinden. Der Inhalt des Rohres wird in Wasser gelöst und mit Natronlauge nachgespült. Hier-

bei scheidet sich ein gelbes Oel ab, das neben wenig Monomethyl-p-xylidin hauptsächlich Dimethyl-p-xylidin enthält. Die Trennung erfolgt genau, wie beim Monomethyl-p-xylidin angegeben wurde. Nachdem die Monomethylverbindung in Form ihres Nitrosamins aus der salzsauren Lösung ausgeäthert wurde, versetzt man die zurückbleibende saure Flüssigkeit mit Natronlauge, wobei sich das Dimethyl-p-xylidin als rötliches Oel ausscheidet. Man treibt mit Wasserdampf über, äthert aus und verdampft den Aether. Die Ausbeute an Dimethyl-p-xylidin beträgt ca. 70% der theoretischen.

Um die Verbindung ganz rein zu bekommen, wird fractioniert destilliert und erhält man hierbei ein farbloses Oel, leicht löslich in Aether, mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig, das bei 201—202° constant übergeht. Der Siedepunkt des Dimethyl-p-xylidins liegt demnach um 15° niedriger als der des Monomethyl-p-xylidins und um 9° tiefer als der der unmethylierten Base. In essigsaurer Lösung kuppelt das Dimethyl-p-xylidin gar nicht mit Diazoverbindungen.

Die Analyse gab Zahlen, die mit den aus der Formel $(CH_3)_2\ C_6H_3N(CH_3)_2$ gerechneten in völliger Uebereinstimmung stehen.

0,1373 gr. Substanz gaben 0,4056 gr. CO_2 und 0,1254 gr. H_2O.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

C	80,54	80,56
H	10,07	10,15

Das Platinsalz ist schön gelb gefärbt und wird durch Umkristallisieren aus heissem Wasser gereinigt.

Die Analyse gab Werte, die der Formel $[(CH_3)_2C_6H_3N(CH_3)_2 + HCl]_2 + Pt\ Cl_4$ vollständig entsprechen.

0,1948 gr. Substanz gaben 0,0539 gr. Pt.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

Pt	27,74	27,66.

Monoaethyl-p-xylidin.

Die Monoaethylierung des p-Xylidins wurde in derselben Weise wie die Monomethylierung der Base vorge-

nommen, so dass ich hier nur auf die oben beschriebenen Operationen verweise.

Es wurden 10 gr. Paraxylidin mit 15 gr. Bromaethyl eine Stunde am Wasserbade erwärmt und hierauf, wie früher angegeben, verfahren. Die Ausbeute beträgt hier 75% der Theorie.

Hierbei will ich nur hervorheben, dass die Einwirkungsdauer für die Aethylierung eine grössere ist und man bis zu einer Stunde und noch mehr am Wasserbade erhitzen muss, um die Reaction zu Ende zu führen.

Die Reinigung wurde genau wie bei der Monomethylverbindung durchgeführt. Bei der fractionierten Destillation erhält man ein farbloses Oel, das sich an der Luft leicht mit einem violetten Stich färbt und folgende Eigenschaften zeigt: Der Siedepunkt liegt zwischen 223—224°. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und mit Wasserdampf flüchtig. Ebenso wie das Monomethyl-p-xylidin liefert auch das Aethylderivat in essigsaurer Lösung mit Diazoverbindungen Farbstoffe, z. B. mit Diazosulfanilsäure einen roten Azofarbstoff.

Die Analyse gab Zahlen, die mit den aus der Formel $(CH_3)_2\ C_6H_3NHC_2H_5$ gerechneten in völliger Uebereinstimmung stehen.

0,1343 gr. Substanz gaben 0,3969 gr. CO_2 und 0,1234 gr. H_2O.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

C	80,54	80,60
H	10,07	10,21

Das Platinsalz, das zur näheren Charakterisierung der Substanz dargestellt wurde, wird nach der allgemeinen Methode gewonnen. Aus heissem Wasser umkristallisiert, erhält man es in schönen Kriställchen.

Die Analyse gab Werte, die zur Formel $[(CH_3)_2\ C_6H_3\ NHC_2H_5 + HCl)]_2 + Pt\ Cl_4$ vollständig stimmen.

0,1573 gr. Substanz gaben 0,0435 gr. Pt.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

Pt	27,74	27,65.

Diaethyl-p-xylidin.

Wie beim Dimethyl-p-xylidin erhält man auch beim Diaethyl-p-xylidin bei der Aethylierung am Wasserbade nur eine geringe Ausbeute an Diaethylverbindungen (ca. 10%) und musste daher auch hier die Aethylierung im eingeschmolzenen Rohr vorgenommen werden.

Es wurden 10 gr. p-Xylidin mit 30 gr. Bromaethyl (theoretisch 18 gr.) unter Zusatz von 7 gr. Aetznatron, das in wenig Wasser gelöst war, fünf Stunden im eingeschmolzenen Rohr auf 150—160° erhitzt. Auch hier zeigt es sich, wie bei der Monoaethylverbindung, dass die Reaction erst bei längerer Einwirkung und bei höherer Temperatur vor sich geht. Der Rohrinhalt ist dem bei der Dimethylverbindung beschriebenen ähnlich und wurde nach der dort angegebenen Methode aufgearbeitet. Man erhält auf diese Weise das Diaethyl-p-xylidin in einer Ausbeute von ca. 80% „.

Durch fractionierte Destillation erhält man die Verbindung ganz rein und zeigt sie folgende Eigenschaften: Der Siedepunkt liegt bei 217—219°, also um 6° niedriger, als der des Monoaethyl-p-xylidins und um 7° höher als der der nicht alkylierten Base. Sie ist leicht löslich in Ligroin und Aether, mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig. Das Diaethyl-p-xylidin gibt mit Diazoverbindungen keine Combinationen, verhält sich demnach in dieser Beziehung ebenfalls den übrigen bisher untersuchten orthosubstituierten Dialkylanilinen analog.

Die Analyse gab Zahlen, die mit den aus der Formel $(CH_3)_2C_6H_3N(C_2H_5)_2$ gerechneten in völliger Uebereinstimmung stehen.

0,1403 gr. Substanz gaben 0,4188 gr. CO_2 und 0,1364 gr. H_2O.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

C	81,36	81,41
H	10,74	10,80.

Das Platinsalz erhält man auf dem gewöhnlichen Wege in gelben Kristallen.

Die Analyse gab Werte, die zur Formel $[(CH_3)_2C_6H_3N(C_2H_5)_2 + HCl]_2 + PtCl_4$ vollständig stimmen.

0,1723 gr. Substanz gaben 0,0442 gr. Pt.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

Pt	25,72	25,65.

Condensationsversuche

aus p-Xylidin und seinen Alkylderivaten mit Aldehyden.

P. Friedländer und Brand [1]) haben beim Studium des v.m-Xylidins, sowie seiner Alkylsubstitutionsproducte Condensationen mit verschiedenen Aldehyden vorgenommen und sind hierbei zu dem Resultate gelangt, dass wohl die nicht substituierte Base mit verschiedenen Aldehyden sich zu Diamidodiphenylmethanderivaten vereinigt, aus den substituierten Basen hingegen keine Condensationsproducte erhalten werden konnten. Es lag daher nahe, auch hier denselben Weg einzuschlagen, um eine eventuelle Gesetzmässigkeit zu finden. In der That folgt aus den Versuchen, die weiter unten angegeben werden, dass beim p-Xylidin die Verhältnisse genau so liegen, wie beim v.m-Xylidin. Ich will nunmehr die von mir angestellten Versuche näher beschreiben.

Paraxylidin und Formaldehyd.

5 gr. p-Xylidin wurden mit 1,6 gr. Formaldehyd (40%ig) und 5 gr. conc. Salzsäure, die mit 15 gr. Wasser verdünnt war, eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten und Umschütteln erstarrt der Inhalt zu einer gelblichen Masse, die das salzsaure Formoxylid darstellt. Dasselbe löst sich in Alkohol mit schwach rosa Farbe. Durch Neutralisieren mit Ammoniak erhält man aus der alkoholischen Lösung das freie Diamido-di-p-xylilmethan in langen, farblosen Nadeln, die den Schmelzpunkt 111—112° zeigen. Der Körper erweist sich demnach iden-

[1]) l. c.

tisch mit dem von Pflug[1]) als Formoxylid beschriebenen. Er wird, wie alle anderen Vertreter dieser Klasse, durch blosses Stehen an der Luft violettrot gefärbt. Oxydiert man denselben in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd, so erhält man eine violette Färbung.

Diacetyl-diamido-di-p-xylilmethan.

Diese Verbindung wird durch Kochen des beschriebenen Diamido-di-p-xylilmethan mit Essigsäureanhydrid im Ueberschuss erhalten. Durch Umkristallisieren des Rohproducts aus Alkohol erhält man den Körper in schönen, weissen Kristallen, die bei 240° noch nicht schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig und scheidet sich aus diesen Lösungen beim Erkalten fast vollständig wieder aus.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz gab die der Formel

$$CH_2 < \begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_2NH\ CO\ CH_3 \\ C_6H_2(CH_3)_2NH\ CO\ CH_3 \end{matrix}$$ entsprechenden Werte.

0,1382 gr. Substanz gaben 0,3783 gr. CO_2 und 0,0972 gr. H_2O.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

C	74,55	74,65
H	7,69	7,81

Alkyl-p-xylidine und Fomaldehyd.

Verfährt man beim Monomethyl-p-xylidin in derselben Weise wie beim p-Xylidin selbst unter Anwendung der entsprechenden Mengen, so gelingt es nicht, ein Condensationsproduct zu erhalten. Zum selben negativen Resultate gelangt man auch, wenn man unter wechselnden Versuchsbedingungen arbeitet und z. B. das Gemisch solange erwärmt, bis der Geruch von Formaldehyd nicht mehr wahrnehmbar ist.

Wird das Einwirkungsproduct mit Natronlauge alkalisch gemacht, so zeigt sich, dass man durch Destillation

[1]) l. c.

mit Wasserdampf das angewandte Monomethyl-p-xylidin quantitativ zurückgewinnt.

Hiermit ist der Beweis geliefert worden, dass die Monomethylverbindung des p-Xylidins sich der entsprechenden Verbindung des v.m.-Xylidins analog verhält.

Die Versuche mit Dimethyl-, Monoaethyl- und Diaethyl-p-xylidin verliefen alle, wie vorauszusehen, negativ.

Paraxylidin und p-Nitrobenzaldehyd.

Um die Regelmässigkeit des Verhaltens des p-Xylidins und seiner Alkylsubstitutionsproducte besser zu beweisen, ist noch der Versuch angestellt worden, die erwähnten Körper mit p-Nitrobenzaldehyd zu condensieren.

Werden 10 gr. p-Xylidin mit 9 gr. Schwefelsäure von 66° Bé und 9 gr. Wasser versetzt — die Schwefelsäure, die als nicht flüchtige Säure gewählt wurde, weil bei ihrer Anwendung die Condensation viel leichter erfolgt als bei Anwendung einer leicht flüchtigen Säure[1]), muss so bemessen werden, dass sie gerade zur Bildung von schwefelsaurem p-Xylidin ausreicht — 5 gr. p-Nitrobenzaldehyd und 6 gr. Zinkchlorid hinzugefügt, so erhält man beim Erkalten eine Ausscheidung des Chlorzinkdoppelsalzes des Condensationsproductes. Es wird mit Wasser ausgelaugt und das Doppelsalz mit Ammoniak zerlegt. Beim Erkalten scheiden sich weisse flimmernde Blättchen ab, die sich an der Luft rot färben. Aus Benzol umkristallisiert, erhält man farblose Kristalle, die sich trotz möglichstem Luft- und Lichtabschluss bald gelborange färben und bei 238° schmelzen. Die Condensation zu Diamido-di-p-xylil-p-nitrophenylmethan geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$NO_2C_6H_4CHO + 2(CH_3)_2C_6H_3NH_2$$
$$= H_2O + NO_2C_6H_4.\ CH\begin{<}C_6H_2(CH_3)_2NH_2\\C_6H_2(CH_3)_2NH_2\end{<}$$

Oxidiert man das Condensationsproduct in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd, so erhält man einen grünblauen Farbstoff, der offenbar der Malachitgrünreihe angehört.

---

[1]) B. XV. 677.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz gab die der Formel $NO_2C_6H_4CH\,[C_6H_2(CH_3)_2NH_2]_2$ entsprechenden Werte.

0,1303 gr. Substanz gaben 0,3493 gr. CO_2 und 0,0786 gr. H_2O.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

C	73,06	73,10
H	6,66	6,70

Alkyl-p-xylidine und p-Nitrobenzaldehyd.

Sämtliche Versuche, die mit Monomethyl-, Dimethyl-, Monoaethyl- und Diaethyl-p-xylidin behufs Condensation mit p-Nitrobenzaldehyd in verschiedenen Variationen angestellt wurden, ergaben negative Resultate, genau wie jene Versuche, die mit den Alkyl-p-xylidinen und Formaldehyd ausgeführt worden waren.

Ueber Derivate der Anthranilsäure.

In sämtlichen Körpern, die bisher zum Studium der Gesetzmässigkeit in Betreff der Erniedrigung des Siedepunktes bei orthosubstituierten Anilinen bei Erhöhung des Moleculargewichtes durch Einführung von Alkylgruppen in den Amidorest herangezogen wurden, befand sich als zweite orthostellige Gruppe immer die Methylgruppe. Es lag nun nahe, die Versuchsreihe dahin auszudehnen, dass auch Körper mit einbezogen wurden, in welchen die zweite orthostellige Gruppe durch ein anderes Radical besetzt ist, um nachzusehen, ob bei Variation dieser Gruppe die Gesetzmässigkeit auch dann noch weiter bestehen bleibt.

Als ein geeigneter Körper hiefür wurde die Anthranilsäure, di-o-Aminobenzoësäure, gewählt, ein Körper, der sich, vorausgesetzt, dass die Gesetzmässigkeit beim Ersatz der Methylgruppe durch die Carboxylgruppe bestehen bleibt, ähnlich dem o-Toluidin verhalten müsste.

Leider ist es mir nicht gelungen, den Siedepunkt der Dimethylanthranilsäure, resp. ihres Esters zu ermitteln, so

dass dieser Teil der Arbeit in dieser Hinsicht ohne Resultat geblieben ist. Doch gelang es mir, bei den angestellten Versuchen einiges Bemerkenswertes zu finden, so dass ich die vorgenommenen Operationen weiter unten näher beschreiben will.

Mono- und Dimethylanthranilsäure.

Fortmann[1]), Zacharias[2]), Lauth[3]) haben verschiedene Derivate der Anthranilsäure dargestellt und dieselben als Mono- resp. Dimethylanthranilsäure beschrieben. Nachdem in diesen Arbeiten die Siedepunkte dieser Körper, resp. ihrer Ester nicht angegeben sind, so war ich genötigt, die Körper selbst darzustellen.

Für die Darstellung von Monomethylanthranilsäure verfuhr ich in derselben Weise, wie Fortmann und Zacharias angeben. Ich erhielt hierbei einen Körper, der nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 175° zeigt, sich also vollständig so verhält, wie die beiden Autoren angeben. Er liefert ein bei 128° schmelzendes Nitrosamin und ein Acetylderivat, das bei 192° schmilzt. Ich will dabei hervorheben, dass hier auch bei einem grossen Ueberschuss von Jodmethyl keine Dimethylanthranilsäure, selbst nicht in Spuren, nachgewiesen werden konnte. Dies stellt also bereits eine Abweichung gegenüber dem Verhalten der Xylidine vor.

Ich versuchte nun, nach der von Lauth angegebenen Methode Dimethylanthranilsäure darzustellen. Es wurden nach dieser Vorschrift 10 gr. Anthranilsäure, 7 cc einer Natronlauge von 36° Bé, 24 gr. Jodmethyl und 30 gr. Aethylalkohol drei Viertelstunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Erkalten und mehrstündigen Stehenlassen hatten sich aus der ursprünglich klaren Lösung feine, lange Kristallnadeln abgesetzt, die abfiltriert und erst aus heissem Wasser, dann aus Benzol umkristalli-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 47. 400.
[2]) l. c. 43. 449.
[3]) l. c.

siert wurden. Der so gereinigte Körper, der in seiner Ausbeute von 40% gewonnen wurde, zeigt den Schmelzpunkt 175°.

Infolge der Uebereinstimmung dieses Schmelzpunktes mit dem der Monomethylanthranilsäure lag die Vermutung nahe, dass nach der von Lauth angegebenen Methode sich auch nur Monomethylanthranilsäure bilden dürfte. Der Beweis hiefür ist mittels der Nitrosamin-, resp. der Acetylverbindung leicht zu führen. Ich versuchte deshalb aus dem nach der Vorschrift von Lauth gewonnenen Körper ein Nitrosamin darzustellen und erhielt durch Behandeln der salzsauren Lösung mit Nitrit das Nitrosamin von Schmelzpunkt 128° in quantitativer Ausbeute. Dies könnte als vollgültiger Beweis des Vorhandenseins der Monomethylverbindung angesehen werden. Nichtsdestoweniger wollte ich dieses Resultat noch durch die Darstellung der Acetylmonomethylanthranilsäure erhärten. Diese Verbindung erhält man ganz glatt und zeigt sie dieselben Eigenschaften wie die Acetylverbindung, die man aus der nach Fortmann dargestellten Monomethylanthranilsäure erhält.

Nachdem nun der Beweis geliefert wurde, dass das von Lauth als Dimethylanthranilsäure beschriebene Derivat als Monomethylanthranilsäure sich erwiesen hat, so kann ich die von Lauth angegebenen Eigenschaften nur auf einen Versuchsfehler zurückführen und ist dieser Körper als eine Monomethylanthranilsäure anzusprechen.

Da nunmehr der Beweis der Nichtexistenz der Dimethylanthranilsäure geführt worden ist, so wollte ich die Bedingungen herausfinden, unter denen man doch ein Dimethylderivat gewinnen kann. Als ein erster Weg hierzu kommt die Darstellung unter Druck in Betracht.

Es wurden die Versuche mit den von Lauth angegebenen Mengen, die ungefähr den berechneten Zahlen entsprechen, derartig ausgeführt, dass man unter Quecksilberabschluss arbeitete und statt der angegebenen drei Viertelstunden bis fünf Stunden am Wasserbad erhitzte. Nach Aufarbeitung des Reactionsproductes konnte ich auch hier

die fast quantitative Bildung von Monomethylanthranilsäure nachweisen.

Ein weiterer Versuch wurde im Einschmelzrohr bei 110° vorgenommen. Selbst nach vierstündigem Erhitzen zeigt sich auch hier nur eine Bildung von Monomethylanthranilsäure.

Geht man mit der Temperatur höher, z. B. auf 140°, so tritt Abspaltung der Carboxylgruppe ein und man erhält ein Gemisch von Mono- und Dimethylanilin.

Da also auch diese Methode negativ verlief, versuchte ich die Darstellung der Dimethylanthranilsäure nach dem von Lauth erwähnten Verfahren aus dem in der Mutterlauge der sogen. Dimethylanthranilsäure zurückbleibenden Jodmethylat der Dimethylanthranilsäure. Ich verfuhr hierbei analog der von Griess[1]) bei der m-Amidobenzoësäure angegebenen Methode. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt das Jodmethylat der Dimethylanthranilsäure. Man fügt Jodwasserstoffsäure hinzu und das sich bald kristallinisch abscheidende jodwasserstoffsaure Salz wird in wässeriger Lösung mit Bleioxydhydrat gekocht. Das sich durch doppelte Umsetzung bildende Bleijodid und das überschüssige Bleioxydhydrat wird abfiltriert, und die in der wässrigen Lösung enthaltene quaternäre Ammoniumverbindung $C_6H_4(CH_3)_3OH\ COOH$ durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung zur Kristallisation gebracht. Bei vorsichtigem Erhitzen der wasserfreien Verbindung bis zum Schmelzen sollte unter Abspaltung von Methylalkohol Dimethylanthranilsäure entstehen, wie dies folgende Gleichung zeigt:

$$C_6H_4N(CH_3)_3OH\ COOH = CH_3OH + C_6H_4N\ (CH_3)_2CO\ OH.$$

Doch tritt gleichzeitig mit dem Schmelzen bei 215° eine Zersetzung und teilweise Verkohlung ein, so dass man höchstens spurenweise den gewünschten Körper, der Hauptmenge nach Dimethylanilin erhält.

Ein letzter Versuch wurde gemacht ausgehend von

---

[1]) B. VI. 585.

dem von Zacharias[1]) beschriebenen Aethylester der Anthranilsäure. Dieser Körper, der aus einer Lösung von Anthranilsäure in Aethylalkohol durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in guter Ausbeute als gelbgefärbte Flüssigkeit vom Siedepunkt 260° erhalten wurde, ist in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Jodmethyl behandelt worden. Schon in der Kälte scheiden sich auf Zusatz von Jodmethyl zum Ester schöne weisse Kristalle aus, die das jodwasserstoffsaure Salz des Mono- und Dimethylanthranilsäureaethylesters vorstellen und die man mit Natronlauge leicht zersetzen kann. Die gebildeten Methylverbindungen werden ausgeäthert und der Aether verdunstet. Das zurückbleibende Oel wird in Salzsäure und mit Nitrit in der Kälte behandelt. Nach einigem Stehen wird das Nitrosamin der Monomethylverbindung ausgeäthert. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende ölige Nitrosamin wird mit Zinn und Salzsäure bei Gegenwart von Zinnchlorür in der Wärme reduziert, wobei gleichzeitig Verseifung eintritt. Man erhält das salzsaure Salz der Monomethylanthranilsäure, das durch Auflösen in Alkohol und Behandeln mit gasförmiger Salzsäure in den bereits von Zacharias[2]) beschriebenen Monomethylanthranilsäureaethylester vom Siedepunkt 270° übergeführt werden kann. Die salzsaure Lösung sollte nach dem Ausäthern des Nitrosamins den Dimethylanthranilsäureaethylester in Form seines salzsauren Salzes enthalten. Doch tritt beim Neutralisieren mit Natronlauge keine Abscheidung, sondern höchstens eine schwache Trübung auf, so dass auch hier die tertiäre Base nicht erhalten wurde.

Monoaethylanthranilsäure.

In analoger Weise wie die Monomethylanthranilsäure habe ich die Monoaethylanthranilsäure dargestellt, indem ich Anthranilsäure in alkoholisch-alkalischer Lösung mit einem

---

[1]) l. c.
[2]) l. c.

kleinen Ueberschuss von Bromäthyl eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmte. Nach der Reinigung durch das Nitrosamin, wobei gleichzeitig der Beweis erbracht wurde, dass ich keine Diaethylanthranilsäure gebildet hatte, erhielt ich durch Umkristallisieren aus Alkohol die Monoaethylanthranilsäure in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 148—150°.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz gab Zahlen, die mit den aus der Formel $C_6H_4NHC_2H_5COOH$ gerechneten in völliger Uebereinstimmung stehen.

0,1265 gr. Substanz gaben 0,3041 gr. CO_2 und 0,0786 gr. H_2O.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

C	65,45	65,57
H	6,66	6,75

Mit Platinchlorid gibt die Monoaethylanthranilsäure in salzsaurer Lösung kein unlösliches Platindoppelsalz, verhält sich also gegenüber diesem Reagenz genau wie die Monomethylanthranilsäure.

1.3.-Dioxychinolin.

Anschliessend an diese Versuche wollte ich den Monomethylanthranilsäureester in Form seiner Acetverbindung nach der von Hepp[1]) zur Darstellung von Alkylanilinen angegebenen Methode darstellen, um ein reines Product und bessere Ausbeute zu erzielen, als auf dem oben beschriebenen Wege durch directes Methylieren des Anthranilsäureesters erhalten wurden.

Beim Behandeln des Anthranilsäureesters in Form seiner Acetverbindung mit metallischem Natrium verläuft die Reaction zum Teile anders, als bei ähnlichen Acetylverbindungen der Anilinreihe, indem neben der normalen Natriumverbindung, die sich, wie weiter unten näher ausgeführt werden soll, in nur geringer Menge bildet, unter Alkoholabspaltung eine neue Ringschliessung zu einem 1.3.-Dioxychinolin vor sich geht.

[1]) l. c.

Ich habe zunächst, da bisher nur der Siedepunkt des Anthranilsäureaethylesters und der Schmelzpunkt seiner Acetverbindung angegeben waren, den Methylester der Anthranilsäure und dessen Acetverbindung dargestellt und näher untersucht.

Anthranilsäuremethylester erhält man in guter Ausbeute, wenn man Anthranilsäure in der zehnfachen Menge Methylalkohol auflöst und auf dem Wasserbad mit gasförmiger Salzsäure übersättigt. Nach etwa fünfstündigem Einleiten beginnt in der Hitze eine Ausscheidung von feinen Nädelchen, die das salzsaure Salz des Anthranilsäuremethylesters vorstellen. Beim Erkalten erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einer breiigen Masse. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und der überschüssigen Salzsäure würde das salzsaure Salz in Wasser gelöst und mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Hierbei scheidet sich der Methylester als gelbes Oel aus. Er setzt sich nur schwer ab und wird der Lösung mit Aether oder Benzol leicht entzogen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man bei der fractionierten Destillation den bereits von Schmidt[1]) ohne Angabe des Siedepunkts dargestellten Anthranilsäuremethylester als farbloses Oel vom Siedepunkt 246—247°, während der bereits bekannte Aethylester, wie oben angegeben, den Siedepunkt 260° zeigt.

Der Ester färbt sich an der Luft leicht gelb, ist mit Wasserdampf flüchtig und in Aether und Benzol leicht löslich. Seine ätherische Lösung zeigt eine schön blaue Fluorescenz. Er besitzt einen intensiven Geruch und greift Kautschuk stark an. Beim Auflösen in Salzsäure erhält man das salzsaure Salz des Anthranilsäuremethylesters, das durch Umkristallisieren aus Wasser in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 138° gewonnen werden kann.

Acetanthranilsäuremethylester wurde analog dem von Weddige[2]) dargestellten Acet-o-aminobenzoësäureaethylester dargestellt, indem Anthranilsäuremethylester mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zusammengebracht wurde.

[1]) Journ. f. pract. Chem. (2) 36, 374.
[2]) Journ. f. pract. Chem. (2) 36. 145.

Die Reaction geht momentan vor sich. Nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Erhitzen auf 150° zum grössten Teil vertrieben worden war, erstarrte der Rückstand beim Erkalten. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser erhält man den Acetanthranilsäuremethylester in schönen grossen weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 98°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwer in kaltem. Der entsprechende Acet-o-aminobenzoësäuremethylester, der den von Weddige angegebenen Schmelzpunkt 61—62° besitzt, wurde ebenfalls dargestellt und mit dem gleichen Erfolg wie die Methylverbindung zu der weiter unten zu beschreibenden Condensation zu 1.3.-Dioxychinolin verwendet.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab Zahlen, die mit aus der Formel

$$C_6H_4NH\ CO\ CH_3COOCH_3$$

gerechneten in völliger Uebereinstimmung stehen.

0,1324 gr. Substanz gaben 0,3019 gr. CO_2 und 0,0690 gr. H_2O.

0,1463 gr. Substanz gaben bei 22° und 740 mm (red.) 9,7 cc N.

In 100 Teilen	berechnet:	gefunden:
C	62,17	62,19
H	5,69	5,79
N	7,25	7,30

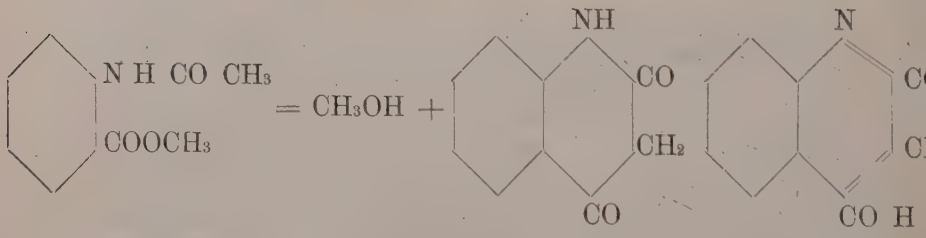
1.3.-Dioxychinolin: Eine ganz merkwürdige Ringschliessung tritt ein, wenn man den oben beschriebenen Acetanthranilsäureester in einer Tolullösung mit metallischem Natrium condensiert. Unter Austritt von Alkohol findet auf Zusatz von Wasser eine neue Ringschliessung statt, es entsteht unter gleichzeitiger intramolecularer Wanderung zweier Wasserstoffatome eine zweite tautomere Form, das 1.3.-Dioxychinolin, das von Baeyer und Blöm[1]) beschriebene γ-Oxycarbostyril.

Löst man 10 gr. Acetanthranilsäuremethylester oder die aequimoleculare Menge der entsprechenden Aethylver-

[1]) B. XV. 2151.

bindung in 50 gr. Toluol und setzt nach dem vollständigen Wegkochen des Wassers die zur Bildung der normalen Natriumverbindung nötige Menge von metallischem Natrium hinzu (1,2 gr.) und erwärmt auf dem Wasserbade bis zum vollständigen Verschwinden des Natriums, so findet nur zum kleinen Teil die Bildung der normalen Natriumverbindung statt, in der das Wasserstoffatom der Amidogruppe durch ein Natriumatom ersetzt ist. Auf den grössern Teil des Körpers wirkt das Natrium in anderer Weise ein. Setzt man nämlich nach dem Erkalten des Gemisches, aus dem sich während der Einwirkung des Natriums ein fester Körper ausscheidet, Wasser hinzu, so wird ein Teil des Einwirkungsproductes in demselben gelöst, während ein anderer Teil von dem Toluol in Lösung gehalten wird. Nach dem Trennen der beiden Schichten im Scheidetrichter kann man aus der Lösung des Toluols nach dem Abdampfen desselben ca. 60% des angewandten Acetanthranilsäureesters zurückerhalten. Aus der wässrigen Lösung erhält man durch Säuren in einer Ausbeute von 40% einen schwach gelb gefärbten Körper, der infolge der ausgeführten Analyse und infolge der Uebereinstimmung der physikalischen Constanten sowie des chemischen Verhaltens mit dem von Baeyer und Blöm[1]), sowie von Friedländer und Weinberg[2]) beschriebenen 1.3.-Dioxychinolin identisch sein muss. Der Körper ist in Soda leicht löslich, aus diesen Lösungen durch Säuren wieder fällbar. Er schmilzt noch nicht bei 320°.

Seine Bildung erklärt sich leicht aus folgender Gleichung:



[1]) l. c.
[2]) B. XV. 2683.

Bei Anwendung von Acetanthranilsäureaethylester stellt sich die Gleichung analog unter Austritt von Aethylalkohol.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz gab Zahlen, die mit den aus der Formel $C_9H_7NO_2$ gerechneten in völliger Uebereinstimmung sich befinden.

0,1622 gr. Substanz gaben 0,3980 gr. CO_2 und 0,0663 gr. H_2O.

0,1437 gr. Substanz gaben bei 22° und 745 mm (red.) 11,4 cc N.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

C	67,68	66,92
H	4,34	4,54
N	8,69	8,81

Ich habe mit dem 1.3.-Dioxychinolin einige Combinationen mit Diazoverbindungen hergestellt und das Verhalten der entstehenden Chinolinazofarbstoffe gegen Baumwolle und Wolle untersucht. Ich habe auch den Einfluss von Säuren und Laugen auf die Farbstoffe, sowie auf die mit ihnen hergestellten Baumwollfärbungen untersucht und bin zu den in den folgenden Tabellen zusammengestellten Resultaten gelangt. Als Vergleichssubstanz diente mir das sogenannte Naphtoresorcin, das Dioxynaphtalin von der Stellung 1.3., das ja dem 1.3.-Dioxychinolin entsprechend zusammengesetzt ist.

Verhalten der Farbstoffe gegen die Fasern.

Nr.	Der Farbstoff aus	Wolle	Baumwolle
1	Benzin und Dioxychinolin	braun	rosa
2	Diamidodisulfostilben u. Dioxychinolin	fuchsin-rot	gelb, b. Waschen mit Wasser Umschlag in fuchsinrot.
3	Benzidin und Naphtoresorcin	graubraun	rotviolett.
4	Diamidodisulfostilben u. Naphtoresorcin	zimmetfarben.	zimmetfarben.
5	Benzidinmonoglycocol und Dioxychinolin	braun	gelborange.

Verhalten der Farbstoffe gegen chem. Reagentien.

Nr.	conc. H_2SO_4	verd. H_2SO_4	conc. HCl	verd. HCl	Eisessig	CH_3COOH	Na OH	Alkohol	Aether
1	lösl. m. dkl kirsch-violetter Farbe	wirkt nicht merklich ein	der aufgeschlemmte Farbstoff wird dkl.	ohne Einfluss	etwas löslich mit gelber Farbe	ohne Einfluss	etwas löslich	etwas lösl. mit gelber Farbe	unlöslich
2	löslich m. kirsch-roter Farbe	b. Kochen mit gelber Farbe löslich	der aufgeschlemmte Farbstoff wird dkl.	m. gelber Farbe löslich b. Kochen	mit gelber Farbe löslich	—	mit orange Farbe löslich	mit orange Farbe löslich	unlöslich
3	mit blau-violetter Farbe löslich	ohne merkliche Wirkung	ohne merkliche Wirkung	ohne merkliche Wirkung	mit orange Farbe löslich	—	mit orange Farbe löslich	mit orange Farbe löslich	fast unlöslich
4	mit violetter Farbe löslich	etwas löslich mit Orange-farbe	etwas lösl. mit hell-orange Farbe	etwas lösl. mit hell-orange Farbe	löslich mit roter Farbe	—	leicht lösl. mit rot-brauner Farbe	löslich	unlöslich
5	m. kirsch-roter Farbe löslich	ohne Einfluss	mit orange Farbe löslich	ohne Einfluss	mit orange Farbe löslich	—	mit orange Farbe löslich	mit orange Farbe löslich	unlöslich

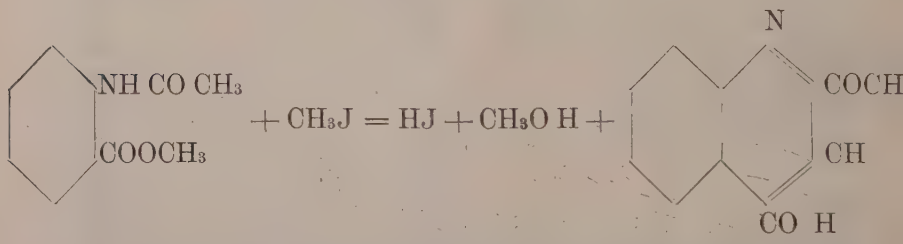
Verhalten der gefärbten Fasern (B'w) gegen chem. Reagentien.

Nr.	mässig conc. H_2SO_4	verd. H_2SO_4	conc. H Cl	verd. H Cl	Eisessig	Na OH
1	löslich mit kirschroter Farbe	ohne Einfluss	verändert die Farbe unbedeutend	ohne Einfluss	die Farbe wird von d. Faser mit schwachgelber Farbe gelöst	ohne Einfluss
2	die Farbe wird dunkler	—	verändert die Farbe unbedeutend	—	die Farbe wird orange	die Farbe wird gelborange
3	die Farbe wird blauer	nur beim Kochen dunkler	die Farbe wird blass violett	—	löslich von der Faser mit kirschroter Farbe	löst auf und die Faser wird röter
4	die Farbe wird dunkelviolett	violett	blauviolett	violett	etwas dunkler, ein Teil d. Farbstoffes wird gelöst	zimmtrot
5	dunkelbraun	—	wird dunkler	—	löst von der Faser auf ohne Einfluss auf die Nuance	ohne Einfluss, löst von der Faser auf

Monomethylacetanthranilsäuremethylester.

Wenn man Acetanthranilsäuremethylester in derselben Weise, wie für die Darstellung des 1.3.-Dioxychinolins angegeben wurde, mit Toluol und Natrium behandelt und das Reactionsproduct nach der Einwirkung des Natriums mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt, so entsteht beim Erwärmen eine fast klare Lösung, aus der sich beim Erkalten Jodnatrium ausscheidet. Nach dem Abfiltrieren desselben hinterbleibt nach dem Abdampfen des Toluols ein weisser Körper, der durch Umkristallisieren aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 88° erhalten wird.

Diesem Körper, der in einer Ausbeute von 15—20% erhalten wird, muss auf Grund der ausgeführten Analyse und seines Verhaltens bei der gleich näher zu beschreibenden Verseifung die Formel $C_6H_4NCH_3COCH_3COOCH_3$, d. h. Monomethylacetanthranilsäuremethylester zugeschrieben werden, so dass demnach unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen eine Condensation zu Methyl-1.-3.-Dioxychinolin, wie sie nach der folgenden Gleichung zu erwarten wäre, nicht eintritt:



Als Beweis hiefür ist vor allem der grosse Unterschied im Schmelzpunkt zwischen Methylproduct und nicht alkyliertem Körper anzuführen. Ferner erhält man durch Kochen des Monomethylacetanthranilsäuremethylesters mit conc. Kalilauge und nachherigem Neutralisieren mit Essigsäure aus der schwach sauren Lösung Monomethylanthranilsäure vom Schmelzpunkt 175°.

Auch die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab Zahlen, die mit den aus der Formel

$C_6H_4NCH_3CO\ CH_3COOCH_3$ gerechneten in voller Uebereinstimmung stehen.

0,1558 gr. Substanz gaben 0,3645 gr. CO_2 und 0,0883 gr. H_2O.

0,1646 gr. Substanz gaben bei 22° und 740 mm (red.) 10,4 cc N.

0,2024 gr. Substanz gaben bei 22° und 748 mm (red.) 12,7 cc N.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

C	63,76	63,85	—
H	6,26	6,29	—
N	6,76	6,96	6,99

Monoaethylacetanthranilsäuremethylester.

Diesen Körper erhält man in einer der Darstellung des Monomethylkörpers vollständig analogen Weise durch Einwirkung von Bromäthyl auf das Reactionsproduct von Natrium und Acetanthranilsäuremethylester. Der Körper bildet aus Alkohol Kristalle, die bei 57° schmelzen, während das von Bischoff[1]) dargestellte Aethoxy-γ-Hydrochinolin einen Schmelzpunkt von 228° zeigt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab Zahlen, die mit den aus der Formel

$C_6H_4NC_2H_5CO\ CH_3COOCH_3$

gerechneten in voller Uebereinstimmung stehen.

0,1421 gr. Substanz gaben bei 22° und 748 mm (red.) 7,7 cc N.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

N	5,99	6,04

Ueber Derivate des α-Naphtylaminäthers.

Da es mir nicht gelungen war, den Einfluss der Carboxylgruppe auf orthosubstituierte Alkylaniline festzustellen, suchte ich den Einfluss der Aethoxylgruppe auf eine zu

[1]) B. XXII. 387.

dieser orthoständigen alkylsubstituierten Amidogruppe zu studieren.

Ich wählte hierzu den sogenannten α-Naphtylaminäther, di-α-Amido-β-Naphtolaether, der ja als diorthosubstituiertes Anilin aufgefasst werden kann.

Dieser Körper zeigte sich denn auch entsprechend den Erwartungen, die ich in ihn gesetzt hatte, indem einerseits der Siedepunkt der Diaethylverbindung um 2° niedriger liegt als der der nicht alkylierten Verbindung, und indem andererseits die Combinationsfähigkeit der Diaethylverbindung in essigsaurer Lösung mit Diazoverbindungen eine viel geringere ist als bei der primären Base, dem α-Naphtylaminäther.

Der Körper wurde dargestellt ausgehend vom β-Naphtolaethylaether, den ich in eisessigsaurer Lösung mit zwei Molekülen conc. Salpetersäure behandelte. Die Nitrierung verläuft glatt und quantitativ auch ohne besonders starke Kühlung, auch erhält man direct aus der essigsauren Lösung reine Kristalle der α-Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 103°, wenn man die Lösung des β-Naphtolaethylaethers in etwa der dreifachen Menge Eisessig vornimmt und die zur Nitrierung nötige Salpetersäure gleichfalls mit dem dreifachen Gewichte Eisessig verdünnt.

Die so erhaltene Nitroverbindung wird mit Zinn und Salzsäure bei Gegenwart von Zinnchlorür in der Wärme reduziert. Zur Reindarstellung der Base schlägt man am besten folgenden Weg ein: Aus der heissen, stark salzsauren Reductionsflüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz des α-Naphtylaminaethers aus, das nur durch wenig Zinn verunreinigt ist. Um dieses vollständig zu entfernen, löst man die abgesaugte Abscheidung in Wasser und fällt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus der heissen Lösung. Nach dem Abfiltrieren des Zinnsulfids und dem Wegkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wird die salzsaure Lösung mit Natronlauge alkalisiert und die Base, die der α-Naphthylaminaether, mit Ligroin ausgeschüttelt. Eine Destillation mit

Wasserdampf ist hier nicht zu empfehlen, da die Verbindung mit Wasserdampf nur sehr schwer flüchtig ist. Nach dem Verdunsten des Ligroins erhält man den von Gaess[1]) beschriebenen *a*-Naphtylaminaether in kleinen, violett gefärbten Kristallen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin oder Aether erhielt ich Nadeln, die ursprünglich farblos, sich an der Luft schnell braunrot färben und einen Schmelzpunkt von 54° zeigen. Der Körper siedet constant bei 302°. Er ist in Ligroin ziemlich leicht, in Aether etwas schwerer löslich und mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig. Das salzsaure Salz stellt in reinem Zustande ein weisses Pulver dar, das sich bei geringen Verunreinigungen violett färbt.

Acet-a-naphtylaminaether wurde ebenfalls bereits von Gaess[2]) dargestellt. Ich erhielt die Verbindung durch Behandeln von *a*-Naphtylaminaether mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Die in der Wärme dunkelrote Lösung erstarrt nach längerem Stehen zu dunkelroten Warzen. Nach dem Waschen mit Aether kristallisiert man aus verdünntem Alkohol und erhält den Acet-*a*-naphtylaminaether in schwach rosa Kristallen vom Schmelzpuukt 145°.

Acetmonomethyl-a-naphtylaminaether.

10 gr. der trockenen Acetverbindung wurden mit der siebenfachen Menge Xylol bis zur vollständigen Lösung und Entfernung allen Wassers gekocht und dann mit der berechneten Menge metallischen Natriums — zur Bildung der normalen Natriumverbindung ist 1 gr. Natrium nötig — zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmt, bis durch das Natrium keine Gasentwicklung mehr hervorgebracht wurde. Die anfangs schwach rot gefärbte Lösung wird immer dunkler, ohne dass sich die normale Natriumverbindung ausscheidet. Nach dem Abkühlen versetzt man mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl (8 gr.). Nachdem dasselbe einige Zeit in der Kälte eingewirkt hat, erwärmt

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 43. 27.
[2]) Journ. f. pract. Chem. (2) 43. 27.

man gelinde. Die Methylierung erfolgt sehr leicht. Beim Erkalten scheidet sich Jodnatrium ab, das abfiltriert wurde. Nach dem Abdestillieren des Xylols hinterbleibt ein dunkelgefärbtes Oel, das nach einigem Stehen erstarrt und das den Acet-monomethyl-*a*-naphtylaminaether vorstellt. Durch Umkristallisieren aus Ligroin erhält man den Körper in langen prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 80—81°. Die Substanz ist leicht löslich in organischen Solventien, wie Alkohol, Aether, Ligroin und Xylol.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab Zahlen, die mit den aus der Formel

$$C_{10}H_6NCH_3CO\ CH_3OC_2H_5$$

gerechneten in völliger Uebereinstimmung stehen.

0,1536 gr. Substanz gaben 0,4167 gr. CO_2 und 0,0982 gr. H_2O.

0,1478 gr. Substanz gaben bei 22° und 745 mm (red.) 7,8 cc N.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

C	74,07	73,99
H	6,99	7,10
N	5,76	5,85

Monomethyl-a-naphtylaminaether.

Ich habe versucht, den oben beschriebenen Acetmonomethyl-*a*-naphtylaminaether zu verseifen. Doch tritt die Abspaltung der Acetylgruppe nur schwierig ein, wobei gleichzeitig andere Zersetungsprodukte entsehen, so dass dieser Weg nicht zu empfehlen ist.

Monoaethyl-a-naphtylaminaether.

Nach den bei der Monomethylverbindung gemachten Erfahrungen habe ich nicht erst versucht, den Monoaethyl-*a*-naphtylaminaether in Form seiner Acetylverbindung darzustellen und diese dann zu verseifen, sondern habe die Darstellung der Monoaethylverbindung mit der der Diaethylverbindung combiniert, indem ich den *a*-Naphtylaminaether in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Bromaethyl behandelte.

Da die directe Aethylierung auf dem Wasserbade nur schwierig eintritt und die Ausbeuten, selbst an Monoaethylverbindung nur sehr gering sind, nahm ich die Aethylierung im geschlossenen Rohr vor.

10 gr. *α*-Naphtylaminaether in Form seines salzsauren Salzes wurden in wenig Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Aetznatron, das in wenig Wasser gelöst war, und 3 Molekülen Bromaethyl auf 1 Molekül *α*-Naphtylaminaether im eingeschmolzenen Rohr 12 Stunden auf 110—120° erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich oberhalb der wässrigen Schicht ein dunkelrotes Oel abgeschieden, das Gemisch von Mono- und Diaethyl-*α*-naphtylaminaether, das in derselben Weise aufgearbeitet wurde, wie ich beim Monomethyl-p-xylidin angegeben habe.

Das Nitrosamin des Monoaethyl-α-naphtylaminaethers erhält man durch Umkristallisieren aus Ligroin in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab Zahlen, die mit den aus der Formel

$$C_{10}H_6N.NO.C_2H_5.O.C_2H_5$$

gerechneten in völliger Uebereinstimmung stehen.

0,1024 gr. Substanz gaben bei 22° und 743 mm (red.) 10,7 cc N.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

N	11,47	11,56

Durch Reduction des Nitrosamins mit Zinn und Salzsäure in der Wärme bei Gegenwart von Zinnchlorür erhält man aus der stark salzsauren Lösung beim Erkalten das salzsaure Salz des Monoaethyl-*α*-naphtylaminaethers in weissen Kristallen. Der Monoaethyl-*α*-naphtylaminaether selbst wird durch Natronlauge als farbloses Oel abgeschieden, das sich an der Luft schnell grün färbt.

Er ist leicht löslich in Aether und Ligroin, mit Wasserdampf nur sehr wenig flüchtig. Mit Diazoverbindungen kuppelt er in essigsaurer Lösung, genau wie der *α*-Naphtylaminaether selbst, sofort gibt z. B. mit Diazosulfanilsäure einen dunkelroten Farbstoff, dessen Nuance fast die

gleiche ist, wie die des unter gleichen Bedingungen mit dem *a*-Naphtylaminaether dargestellten. Leider sind die Ausbeuten an Monoaethylverbindung so gering, dass sie zur Bestimmung des Siedepunktes nicht ausreichten.

Das Platinsalz erhält man auf dem normalen Wege in schönen gelben Kristallen.[1])

0,1726 gr. Substanz gaben 0,0397 gr. Pt.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

Pt	23,12	23,00

Diaethyl-a-naphtylaminaether.

Aus der salzsauren Lösung erhält man nach dem Ausaethern des Nitrosamins durch Alkalischmachen mit Natronlauge den Diaethyl-*a*-naphtylaminaether, der der alkalischen Flüssigkeit mit Aether entzogen wird. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt eine schwach rot gefärbte Flüssigkeit, die bei 300° constant siedet und als farbloses Oel übergeht, das selbst nach mehrtägigem Stehen und Eintauchen in eine Kältemischung nicht erstarrt. Es liegt also auch hier eine Siedepunktserniedrigung um 2° gegenüber dem *a*-Naphtylaminaether vor, ein Umstand, der besonders hervorzuheben ist, da die bisher untersuchten Diaethylverbindungen, wie aus der in der Einleitung zusammengestellten Tabelle ersichtlich ist, gegenüber den Dimethylverbindungen infolge der grösseren Seitenkette eine Steigerung des Siedepunktes zeigen. Es ist demnach wohl mit Recht anzunehmen, dass die Siedepunktsdifferenz zwischen Dimethylverbindung und nichtalkylierter Base eine grössere sein dürfte.

Der Diaethyl-*a*-naphtylaminaether ist ein farbloses Oel, das sich an der Luft schnell dunkel färbt, in Aether und Ligroin leicht löslich. Mit Diazosulfanilsäure kuppelt es zwar in essigsaurer Lösung, aber im Verhältnis zu dem mit *a*-Naphtylaminaether gebildeten Azofarbstoff muss die Combination äusserst schwach bezeichnet werden.

---

[1]) Die Analyse gab die der Formel $(C_{10}H_6NHC_2H_5 + HCl)_2 + PtCl_4$ entsprechenden Werte.

Das Platinsalz erhält man in wohlausgebildeten Kristallen aus der der salzsauren Lösung mit Platinchlorid.

Die Analyse gab die der Formel

$$[C_{10}H_6N(C_2H_5)_2OC_2H_5 + HCl]_2 + Pt\,Cl_4$$

entsprechenden Werte.

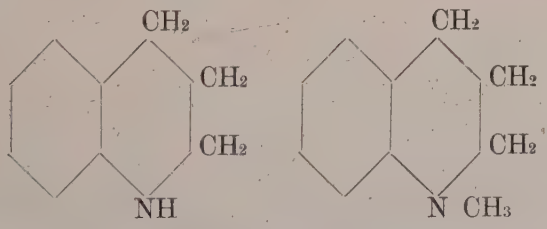
0,1261 gr. Substanz gaben 0,0272 gr. Pt.

In 100 Teilen berechnet gefunden:

Pt	21,68	21,57.

Ueber Derivate des Tetrahydrochinolins.

Als weiteren Körper, an dem die Gesetzmässigkeit in Bezug auf die Erniedrigung des Siedepunktes uns auf die schwache Combinationsfähigkeit bei Einführung einer Alkylgruppe an Stelle eines Imidwasserstoffatoms studiert werden sollte, wählte ich ein ringförmiges System, das sogenannte Tetrahydrochinolin, dessen Methylverbindung sich gewissermassen als Aethylmethyl-o-toluidin auffassen lässt und die demgemäss die Reactionen eines diakyl-di-o-substituierten Anilins erwarten liess.



In der That zeigt das Methyltetrahydrochinolin nach den Angaben von W. Königs und Hoffmann[1]) einen Siedepunkt von 242—244°, während die unmethylierte Base, das Tetrahydrochinolin, nach den Angaben von Bamberger[2]) bei 243—245° siedet, was eine Siedepunktdifferenz von 1° vorstellt.

Es handelte sich mir demnach vor allem darum, zu zeigen, dass das Methyltetrahydrochinolin nicht mehr oder

[1]) B. XVI. 731.
[2]) B. XXII. 353.

doch nur äusserst schwach im Vergleiche zu dem Tetrahydrochinolin mit Diazoverbindungen combiniert. Ich will gleich vorweg nehmen, dass mir dies in vollem Masse gelang.

Zur Darstellung des Tetrahydrochinolins, das ich zu Vergleichzwecken benötigte und des Methyltetrahydrochinolins ging ich von synthetisch dargestelltem Chinolin aus, da das Theerchinolin nicht die nötige Reinheit besitzt.

Tetrahydrochinolin.

Das Tetrahydrochinolin, das ich zu Vergleichszwecken in Bezug auf die Stärke der Combinationsfähigkeit mit Diazoverbindungen benötigte, habe ich nach der von Königs[1]) angegebenen Methode — Reduction von Chinolin mit Zinn und Salzsäure — ausgeführt, und zwar in der Form, welche ihr von J. Ziegler[2]) und Bamberger[3]) gegeben worden ist.

10 gr. synthetisches Chinolin wurden in der zehnfachen Menge conc. Salzsäure gelöst und mit metallischem Zinn in der Wärme hydriert. Beim Erkalten scheidet sich aus der stark salzsauren Flüssigkeit das salzsaure Salz des Tetrahydrochinolins, sowie des daneben infolge unvollständiger Hydrierung entstehenden Dihydrochinolins in weissen Kristallen aus, die abfiltriert werden. Man löst in heissem Wasser, macht mit Natronlauge alkalisch und treibt mit Wasserdampf über. Nach dem Ausäthern des schwach gelb gefärbten Oeles und dem Abdampfen des Aethers wird das trockene Gemisch der Hydrochinoline in amylalkoholischer Lösung in der Wärme mit metallischem Natrium behandelt, wodurch man in einer Ausbeute von 75 % reines Tetrahydrochinolin erhält. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung wurde der Amylalkohol abdestilliert, hierauf der Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das schwach gelb gefärbte Tetrahydrochinolin wurde ausgeäthert und

[1]) l. c.

[2]) Ueber moleculare Umlagerungen in der Chinolinreihe. Erlangen 1888.

[3]) l. c.

nach dem Abdampfen des Aethers fractioniert destilliert. Es geht, wie Bamberger[1]) angibt, constant bei 243—245° über. In essigsaurer Lösung mit Diazoverbindungen zusammengebracht, combiniert es sofort, gibt z. B. mit Diazosulfanilsäure momentan einen tief dunkelroten Azofarbstoff.

Methyltetrahydrochinolin.

Das Methyltetrahydrochinolin wurde auf zwei Wegen dargestellt, die beide befriedigende und übereinstimmende Resultate lieferten. Einerseits erhielt ich es nach den Angaben von W. Königs und Hoffmann[2]) durch Behandeln des Tetrahydrochinolins mit Jodmethyl, andererseits aus dem Jodmethylat des Chinolins durch Hydrieren mit Zinn und Salzsäure. Bei beiden Darstellungsarten entsteht neben dem Methyltetrahydrochinolin auch Tetrahydrochinolin, doch ist die Entfernung des Tetrahydrochinolins durch Ueberführung in das Nitrosamin eine quantitativere und einfachere, als die von W. Königs und Hoffmann[3]) angegebene Methode durch Kochen des Gemisches mit Essigsäureanhydrid und fractioniertem Ausschütteln der tertiären Base.

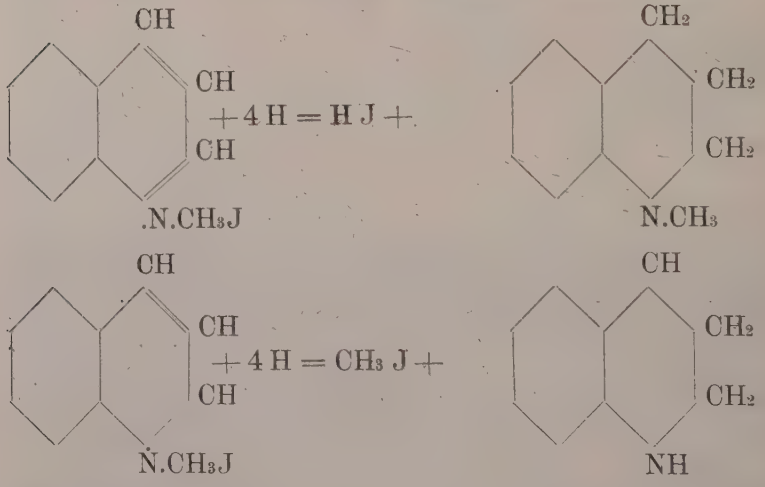
Bei der directen Methylierung des Tetrahydrochinolins verfuhr ich genau wie W. Königs und Hoffmann[3]) angegeben, so dass eine nähere Beschreibung der Operationen hier fortfallen kann. Ich erhielt hiebei das Methyltetrahydrochinolin als farbloses Oel vom Siedepunkt 242-244°.

Chinolinjodmethylat: Das Chinolinjodmethylat erhielt ich in quantitativer Ausbeute durch Zusammenbringen von 20 gr. Chinolin mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl. Nach einiger Zeit tritt die Reaction unter Erwärmen der Mischung ein, so dass Wasserkühlung vorteilhaft ist. Aus der anfangs klaren Lösung kristallisieren nach einigem Stehen einzelne Nädelchen aus, nach kurzer Zeit erstarrt das ganze Gemisch. Nach dem Absaugen des

[1]) l. c.
[2]) B. XVI. 731.
[3]) l. c.

überschüssigen Jodmethyls erhält man durch Umkristallisieren aus Alkohol das Chinolinjodmethylat in grossen, schwefelgelben Kristallen, die den Angaben von A. Claus und A. Edinger[1]) entsprechend einen Schmelzpunkt von 72° zeigen.

Dieses Jodmethylat des Chinolins wird behufs Hydrierung nach den Angaben von W. Königs und Feer[2]) in etwa der zehnfachen Menge conc. Salzsäure gelöst und in der Wärme längere Zeit mit Zinn behandelt. Beim Erkalten der heissen Lösung erstarrt dieselbe zu einem roten Brei, der der Hauptmenge nach das Zinndoppelsalz des Methyltetrahydrochinolins vorstellt. Durch Auflösen desselben in conc. heisser Salzsäure erhält man eine weisse kristallinische Ausscheidung von salzsaurem Methyltetrahydrochinolin. Nachdem man dieses abgesaugt hat, löst man es in heissem Wasser, macht mit Natronlauge alkalisch und destilliert mit Wasserdampf. Man erhält ein schwach gelb gefärbtes Oel, das neben Methytetrahydrochinolin auch noch Tetrahydrochinolin enthält, das sich durch Ersatz der Methylgruppe durch Wasserstoff gebildet hat. Die Bildung dieser Körper erklärt sich aus folgenden Gleichungen:

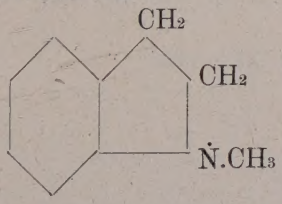


[1]) B. XXII. 102.
[2]) l. c.

Man äthert daher aus und trennt die secundäre Base von der tertiären durch Ueberführung der ersteren in ein Nitrosamin, nach der beim Monomethyl-p-xylidin angegebenen Methode. Aus der salzsauren Lösung, der man nach dem Behandeln mit Nitrit das Nitrosamin des Tetrahydrochinolins mit Aether entzogen hatte, erhält man nach dem Alkalischmachen mit Natronlauge durch Destillation mit Wasserdampf das Methyltetrahydrochinolin als schwach gelb gefärbtes Oel vom Siedepunkt 242—244°. Dasselbe combiniert in essigsaurer Lösung mit Diazoverbindungen z. B. Diazosulfanilsäure so gut wie gar nicht, verhält sich demnach auch in dieser Beziehung den übrigen bisher untersuchten dialkyl-di-o-substituierten Anilinen analog.

Ueber Dihydro-n-methyl-indol.

Zu ähnlichen Resultaten wie beim Methyltetrahydrochinolin bin ich bei der Untersuchung des Dihydro-n-methylindols gelangt, das gleichfalls als othosubstituiertes Diakylanilin aufgefasst werden kann.



Wenn man nach den Angaben von E. Fischer und O. Hess[1]) auf Methyl-phenylhydrazin Brenztraubensäure einwirken lässt, so entseht eine Indolcarbonsäure, die durch Erhitzen im Oelbad auf 205° in das n-Methylindol übergeht, das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. Nach dem Ausäthern und dem Abdampfen des Aethers erhält man bei der fractionierten Destillation das n-Methylindol als farbloses Oel vom constanten Siedepunkt 239° in guter Ausbeute. Dasselbe zeigt gegenüber dem unmethylierten Indol trotz der Vergrösserung des Mole-

[1]) B. XVII. 526.

culargewichtes eine Siedepunkterniedrigung um ca. 6°, da das Indol bei 245—246° constant übergeht.

Da über die Combinationsfähigkeit dieses n-Methylindols, resp. seiner Dihydroverbindung in der Litteratur keine Angaben vorliegen, habe ich Combinationen mit Diazoverbindungen darzustellen versucht, ohne dass mir dies in befriedigender Weise gelungen wäre.

Wenn man das n-Methylindol nach den Angaben von A. Lipp[1]) mit Zinn und Salzsäure in der Wärme behandelt, so tritt Hydrierung ein, man erhält aus der stark salzsauren Flüssigkeit das salzsaure Salz des Dihydro-n-methylindols in weissen Kriställchen. Man zersetzt dieselben mit Natronlauge und behandelt die alkalische Flüssigkeit mit Wasserdampf. Das Dihydro-n-methylindol geht als schwach gelb gefärbtes Oel über und wurde direct zu den Combinationsversuchen verwendet. Die essigsaure Lösung des Dihydro-n-methylindolins gibt, wie nach allen vorher ausgeführten Versuchen zu erwarten war, mit Diazosulfanilsäure keine Färbung, so dass also auch hier mit Diazoverbindungen keine Combination mehr eintritt.

---

[1]) B. XVII. 2510. XIX. 1564.